

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 06 NOV 2003

WIPO PCT

PCT/EP 03/11013

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 47 241.6

Anmeldetag: 10. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Superabsorbierender Schaum, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

IPC: C 08 J, A 61 L, C 09 K

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Patentansprüche

1. Superabsorbierende Schäume, dadurch gekennzeichnet, daß sie
5 superabsorbierende synthetische Fasern und/oder natürliche
Fasern aus der Gruppe der Apfelfasern, Orangenfasern, Tomatenfasern, Weizenfasern und/oder Haferfasern enthalten.
2. Superabsorbierende Schäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die zu mindestens 50 Mol-%
10 neutralisierte, Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere oder mindestens ein basisches Polymer, Vernetzer, superabsorbierende Fasern und mindestens ein Tensid enthält, und anschließendes Polymerisieren und/oder Vernetzen der geschäumten Mischung.
3. Superabsorbierende Schäume nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare wäßrige Mischung,
20 bezogen auf die Monomeren, 0,01 bis 10 Gew.-% an superabsorbierenden Fasern enthält.
4. Superabsorbierende Schäume nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare wäßrige
25 Mischung, bezogen auf die Monomeren, 0,1 bis 5 Gew.-% an superabsorbierenden Fasern enthält.
5. Superabsorbierende Schäume nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Schaumstoffe
30 nachvernetzt ist.
6. Superabsorbierende Schäume nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare wäßrige
35 Mischung zu mindestens 50% mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisierte Acrylsäure, einen mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Vernetzer, einen Radikale bildenden Initiator, superabsorbierende Fasern aus einem hydrolysierten und anschließend vernetzten Copolymerisat aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid und mindestens
40 ein Tensid enthält.

7. Superabsorbierende Schaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare wäßrige Mischung mindestens ein basisches Polymer aus der Gruppe von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamideinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimin, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen und Polydiallyldimethylammoniumchloriden enthält.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Schäumen mit verbesserter Naßfestigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man eine vernetzbare wäßrige Mischung schäumt, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisierte, Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere oder mindestens ein basisches Polymer, Vernetzer, superabsorbierende synthetische Fasern und/oder natürlich Fasern aus der Gruppe der Apfelfasern, Orangenfasern, Tomatenfasern, Weizenfasern und/oder Haferfasern und mindestens ein Tensid enthält, und anschließend die in der geschäumten Mischung enthaltenen Monomeren polymerisiert oder die basischen Polymeren unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels vernetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Mischung schäumt, die 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% superabsorbierende Fasern enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Schäumen der wäßrigen polymerisierbaren Mischung ein gegenüber Radikalen inertes Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar löst und die Mischung anschließend auf Atmosphärendruck entspannt.
11. Verwendung der superabsorbierenden Schäume nach den Ansprüchen 1 bis 7 in Hygieneartikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Verpackungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff, zur Entwässerung von Schlämmen, zum Eindicken wäßriger Lacke bei der Entsorgung von restlichen Lackmengen, zur Entwässerung von wasserhaltigen Ölen oder Kohlenwasserstoffen oder als Material für Filter in Lüftungssystemen.

Superabsorbierender Schaum, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen superabsorbierenden Schaum, der erhältlich ist durch Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung und Polymerisieren der geschäumten Mischung, ein Verfahren
10 ren zur Herstellung eines superabsorbierenden Schaums und die Verwendung des Schaums in Hygieneartikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten.

Wasserabsorbierende, überwiegend offenzellige Schäume auf Basis
15 von vernetzten Säuregruppen enthaltenden Monomeren sind bekannt, vgl. EP-B-0 858 478, WO-A-99/44648 und WO-A-00/52087. Sie werden beispielsweise durch Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisierte, Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, Vernetzer und
20 mindestens ein Tensid enthalten, und anschließendes Polymerisieren der geschäumten Mischung hergestellt. Das Schäumen der polymerisierbaren Mischung kann z.B. durch Dispergieren von feinen Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases oder durch Lösen eines solchen Gases unter erhöhtem Druck in der polymerisierbaren
25 Mischung und Entspannen der Mischung erfolgen. Der Wassergehalt der Schaumstoffe wird auf beispielsweise 1 bis 60 Gew.-% eingestellt. Die Schäume können gegebenenfalls einer Oberflächennachvernetzung unterworfen werden, indem man einen Vernetzer auf das geschäumte Material sprüht oder den Schaum darin eintaucht und
30 den mit Vernetzer beladenen Schaum auf eine höhere Temperatur erhitzt. Die Schäume werden z.B. in Hygieneartikeln zur Akquisition, Distribution und Speicherung von Körperflüssigkeiten verwendet.

35 Aus der WO-A-97/31600 ist ein Absorberelement für den Einsatz in Hygiene- oder Sanitärartikeln bekannt, wobei mehrere Elemente aus einem superabsorbierenden Schaum rasterförmig auf einem Träger in solchen Abständen angeordnet sind, daß sich die Elemente in gequollenem Zustand an ihren Umfängen berühren. Man kann beispielsweise einen Monomerschaum in dem gewünschten Rastermuster auf den
40 Träger aufbringen und anschließend darauf polymerisieren oder separat hergestellte Schaumelemente auf dem Träger chemisch oder physikalisch in dem gewünschten Rastermuster fixieren. Die Naßfestigkeit der oben beschriebenen superabsorbierenden Schäume ist
45 jedoch noch verbesserungsbedürftig.

Außerdem sind superabsorbierende Fasern bekannt, die beispielsweise dadurch erhältlich sind, daß man die Carboxylgruppen eines hydrolysierten Copolymerisats aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid zu 20 bis 80% mit Natronlauge neutralisiert, eine
 5 bifunktionelle Verbindung zusetzt, die mit den nicht neutralisierten Carboxylgruppen des Copolymerisats reagieren kann, z.B. Propylenglykol oder Ethanolamin, dann das Wasser aus der Lösung weitgehend entfernt, so daß der Feststoffgehalt der Lösung 45% beträgt. Diese Lösung wird anschließend zu Fasern versponnen. Die
 10 Fasern werden danach auf eine höhere Temperatur erhitzt, z.B. auf 210°C, wobei die Copolymerisate vernetzt werden. Die vernetzten Copolymerisate haben superabsorbierende Eigenschaften. Sie werden beispielsweise in Babywindeln, Tampons, Monatsbinden, chirurgischen Schwämmen und Verbänden zur Absorption von Körperflüssig-
 15 keiten verwendet. Solche superabsorbierenden Fasern sind bekannt, vgl. beispielsweise EP-B-0 264 208, EP-B-0 272 072, EP-B-0 436 514 und US-A-4,813,945.

Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten DE-Anmeldung 102 04
 20 980.7 sind Schaumstoffe aus wasserabsorbierenden basischen Polymeren bekannt, die durch Schäumen einer wäßrigen Mischung, die mindestens ein basisches Polymer wie Polyvinylamin und mindestens einen Vernetzer wie Glycidylether, enthält, und anschließendes Vernetzen der geschäumten Mischung erhältlich sind. Die Naßfe-
 25 stigkeit der so erhältlichen wasserabsorbierenden Schäume ist ebenfalls noch verbesserungsbedürftig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Naßfestigkeit von wasserabsorbierenden Schäumen zu verbessern.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit superabsorbierenden Schäumen, die superabsorbierende synthetische Fasern und/oder natürliche Fasern aus der Gruppe der Apfelfasern, Orangenfasern, Tomatenfasern, Weizenfasern und/oder Haferfasern enthalten. Sol-
 35 che Schäume sind erhältlich durch Schäumen einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisierte, Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere oder mindestens ein basisches Polymer, Vernetzer, superabsorbierende Fasern und mindestens ein Tensid enthält, und anschließen-
 40 des Polymerisieren und/oder Vernetzen der geschäumten Mischung.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Schäumen mit verbesserter Naßfestigkeit, wobei man eine vernetzbare wäßrige Mischung schäumt, die zu
 45 mindestens 50 Mol-% neutralisierte, Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere oder mindestens ein basisches Polymer, Vernetzer, superabsorbierende synthetische Fasern

und/oder natürliche Fasern aus der Gruppe der Apfelfasern, Orangenfasern, Tomatenfasern, Weizenfasern und/oder Haferfasern und mindestens ein Tensid enthält, und anschließend die in der geschäumten Mischung enthaltenen Monomeren polymerisiert oder die
 5 basischen Polymeren unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels vernetzt.

Schaumstoffe auf Basis von vernetzten, Säuregruppen enthaltenden Polymerisaten sind aus den zum Stand der Technik genannten

- 10 Literaturstellen EP-B-0 858 478, Seite 2, Zeile 55 bis Seite 18, Zeile 22, WO-A-99/44648 und WO-A-00/52087, Seite 5, Zeile 23 bis Seite 41, Zeile 18 bekannt. Nach den bekannten Verfahren schäumt man zunächst eine wäßrige Mischung, die beispielsweise
- 15 a) 10 bis 80 Gew.-% Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomeren die zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert sind,
 - b) gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% andere monoethylenisch ungesättigte Monomere,
 - 20 c) 0,001 bis 5 Gew.-% Vernetzer,
 - d) Initiatoren,
 - e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids,
 - f) gegebenenfalls einen Lösevermittler und
 - g) gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Polymerisationsregler, Füllstoffe und/oder Zellkeimbildner
- 25

enthält. Man kann jedoch auch eine wäßrige Mischung schäumen, die anstelle der Monomeren (a) und (b) ein basisches Polymer enthält, dessen basische Gruppen gegebenenfalls teilweise

- 30 neutralisiert sind. Das Schäumen der wäßrigen Mischungen kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man feine Blasen eines gegenüber Radikalen inerten Gases in der Mischung dispergiert oder ein solches Gas unter einem Druck von 2 bis 400 bar in der vernetzbaren Mischung löst und sie anschließend auf Atmosphärendruck entspannt. Man erhält einen fließfähigen Schaum, der in
 35 Formen eingefüllt oder auf einem Band ausgehärtet werden kann. Das Aushärten erfolgt im Fall des Einsatzes von Säuregruppen enthaltenden Monomeren, gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und Vernetzern durch Polymerisation und
 40 im Fall des Einsatzes von basischen Polymeren unter Vernetzung.

Basische Polymere

- Als basische Polymere kommen beispielsweise Vinylamineinheiten
 45 enthaltende Polymere, Vinylguanidineinheiten enthaltende Polymere, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamideinheiten enthaltende

Polymere, Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine und Polydiallyldimethylammoniumchloride in Betracht.

Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl.

- 5 US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

- Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

- 25 Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol-% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids und
 - 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere
- in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C₁-bis C₆-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 5 bis 100 mol-%, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% beträgt. Die

5 Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen freie Aminogruppen entstehen.

10

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide und ihre Copolymerisate können zu 5 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 80 bis 95 mol-%. Der Hydrolyse-

15 grad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist ins-

20 besondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und

25 Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen der

30 Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 1000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung

35 bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispiels-

40 weise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden. Auch die unten beschriebenen wässrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammonium-

45 gruppen enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden.

Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können als basische Hydrogele bildende Polymere eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Hydrogelderivaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unvernetzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid (R^1R^2N-CN , wobei $R^1, R^2 = H$, C1-bis C4-Alkyl, C3-bis C6-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, alkylsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten) zugänglich sind, vgl. US-A-6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte Pfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglkolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, daß man beispielsweise N-Vinylformamid in wäßrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamid-einheiten anschließend in bekannten Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

Für die Herstellung wasserabsorbierender basischer Polymere kommen auch Polymerisate von Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden in Betracht. Geeignete Monomere für die Herstellung solcher Polymere sind beispielsweise Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid und Diethylaminopropylacrylamid. Diese Monomeren können in Form der freien Basen, der Salze mit anorganischen oder organischen Säuren oder in quaternisierter Form bei der Polymerisation eingesetzt werden. Sie können zu Homopolymerisaten oder zusammen mit anderen copolymerisierbaren Monomeren zu Copolymerisaten radikalisch polymerisiert werden. Die Polymerisate enthalten beispielsweise mindestens 30 Mol-%, vorzugsweise mindestens 70 Mol-% der genannten basischen Monomeren einpolymerisiert. Wasserabsorbierende basische Polymere auf Basis von Poly(Dimethylaminoalkylacrylamiden) sind aus der US-A-5,962,578 bekannt.

Weitere geeignete basische Polymere sind Polyethylenimine, die beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenimin in wässriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren als Katalysator hergestellbar sind. Poly-
5 ethylenimine haben beispielsweise Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugsweise von 200 bis 1.000 000. Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 750 000 eingesetzt. Die Polyethylenimine können gegebenenfalls modifiziert werden, z.B. alkoxyliert, alkyliert oder amidiert werden. Sie können au-
10 ßerdem einer Michaeladdition oder einer Steckersynthese unterworfen werden. Die dabei erhältlichen Derivate von Polyethylenimin sind ebenfalls als basische Polymere zur Herstellung von wasserabsorbierenden basischen Polymeren geeignet.

15 Außerdem kommen mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine in Betracht, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen und anschließendes Aufpfropfen von Ethylenimin erhältlich sind. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen
20 mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren ein-
25 setzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethyldiamin und Bis-aminopropylethyldiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Poly-
30 amidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone
35 oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Diese Polyamidoamine werden mit Ethylenimin gepfropft. Die Pfropfreaktion wird beispielsweise in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder
40 Bortrifluoridetheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C durchgeführt. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

Auch die gegebenenfalls vernetzten Polyamidoamine, die gegebenen-
45 falls noch zusätzlich vor der Vernetzung mit Ethylenimin gepfropft sind, kommen als basische Polymere in Betracht. Die vernetzten, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine sind wasser-

löslich und haben z.B. ein mittleres Molgewicht von 3000 bis 2 Million Dalton. Übliche Vernetzer sind z.B. Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinether von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen.

- 5 Als basische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die oben als Comonomere für
- 10 N-Vinylcarbonsäureamide beschrieben sind.

- Außerdem eignen sich wasserlösliche vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimininen mit Vernetzern wie Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen
- 15 mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten erhältlich sind und noch über freie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen verfügen. Auch amidische Polyethylenimine sind geeignet, die beispielsweise durch Amidierung von Polyethylenimininen mit C₁- bis C₂₂-Monocarbonsäuren erhältlich sind. Weitere geei-
- 20 gnete kationische Polymere sind alkylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine. Bei der Alkoxylierung verwendet man z.B. pro NH-Einheit im Polyethylenimin 1 bis 5 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.
- 25 Die obengenannten basischen Polymerisate haben z.B. K-Werte von 8 bis 300, vorzugsweise 15 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 % und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie beispielsweise eine Ladungsdichte von mindestens 1, vorzugs-
- 30 weise mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Bevorzugt in Betracht kommende basische Polymere sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Polyvinylguanidine und Polyethylenimine. Beispiele hierfür sind:

- 35 Vinylamin-Homopolymere, 10 bis 100 % hydrolysierte Polyvinylformamide, partiell oder vollständig hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit Molmassen von 3.000 - 2.000.000 sowie
- 40 Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine oder amidierte Polyethylenimine, die jeweils Molmassen von 500 bis 3.000.000 haben. Der Polymergehalt der wässrigen Lösung beträgt beispielsweise 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 15 und meistens 5 bis 10 Gew.-%.

Vernetzer

Um aus den oben beschriebenen basischen Polymeren wasser-
absorbierende basische Polymere zu erhalten, setzt man sie mit
5 mindestens einem Vernetzer um. Die basischen Polymeren sind mei-
stens wasserlöslich bzw. leicht in Wasser dispergierbar. Die Ver-
netzung erfolgt daher hauptsächlich in wäßrigem Medium. Bevorzugt
werden wäßrige Lösungen von basischen Polymeren eingesetzt, die
beispielsweise mit Hilfe einer Ultrafiltration entsalzt sind bzw.
10 deren Gehalt an Neutralsalzen unter 1 bzw. unter 0,5 Gew.-%
liegt. Die Vernetzer haben mindestens zwei reaktive Gruppen, die
mit den Aminogruppen der basischen Polymeren reagieren und dabei
unlösliche Produkte bilden, die wasserabsorbierende Polymere dar-
stellen. Pro 1 Gewichtsteil eines basischen Polymeren setzt man
15 beispielsweise 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-Teile und
insbesondere 1,5 bis 3 Gew.-Teile eines Vernetzers ein. Geeignete
Vernetzer werden in der WO-A-00/63295, Seite 14, Zeile 43 bis
Seite 21, Zeile 5 beschrieben.

20 Geeignete bi- oder polyfunktionelle Vernetzer sind beispielsweise

- (1) Di- und Polyglycidylverbindungen
- (2) Di- und Polyhalogenverbindungen
- (3) Verbindungen mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen, die blok-
25 kiert sein können
- (4) Polyaziridine
- (5) Kohlensäurederivate
- (6) Verbindungen mit zwei oder mehreren aktivierten Doppelbin-
dungen, die eine Michael-Addition eingehen können
- 30 (7) Di- und Polycarbonsäuren sowie deren Säurederivate
- (8) monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, deren Ester,
Amide und Anhydride
- (9) Di- und Polyaldehyde und Di- und Polyketone.

35 Bevorzugte Vernetzer (1) sind beispielsweise die in der
US-A-4 144 123 beschriebenen Bischlorhydrinethern von Poly-
alkylenglykolen. Weiterhin seien Phosphorsäurediglycidylether und
Ethylenglykoldiglycidylether genannt.

40 Weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens
dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten,
die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B.
verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxylierte
oder propoxylierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glyce-
45 rin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxylierte und/

11

oder propoxylierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der DE-A-2 916 356 bekannt.

Geeignete Vernetzer (2) sind α,ω - oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2 Dichlorethan, 1,2 Dichlorpropan, 1,3-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan.

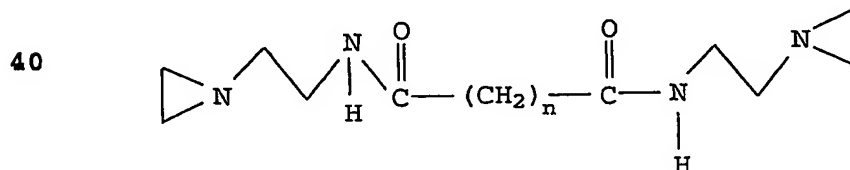
Ferner sind aus der EP-A-0 025 515 α,ω -Dichlorpolyalkylenglykole die vorzugsweise 1 - 100, insbesondere 1 - 100 Ethylenoxideinheiten haben, als Vernetzer bekannt.

Außerdem eignen sich Vernetzer (3), die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on. Solche Vernetzer sind bekannt, vgl. beispielsweise aus DE-A-4 028 285.

Bevorzugt sind ferner Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer (4) auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinomethan, vgl. US-A-3 977 923. In diese Vernetzerklasse fallen weiterhin mindestens zwei Aziridino-

gruppen enthaltende Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin sowie Mischungen der genannten Vernetzer.

Als halogenfreie Vernetzer der Gruppe (4) kommen Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Umsetzung von Dicarbonsäureestern, die mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen vollständig verestert sind, mit Ethylenimin hergestellt werden. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Glutarsäuredimethylester. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von Diethyloxalat mit Ethylenimin Bis- $[\beta-(1\text{-Aziridino})\text{ethyl}]\text{oxalsäureamid}$. Die Dicarbonsäureester werden mit Ethylenimin beispielsweise im Molverhältnis von 1 zu mindestens 4 umgesetzt. Reaktive Gruppen dieser Vernetzer sind die endständigen Aziridingruppen. Diese Vernetzer können beispielsweise mit Hilfe der Formel charakterisiert werden:



45 worin $n = 0$ bis 22 bedeutet.

12

Als Vernetzer (5) seien Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid oder 2-Oxazolidinon und dessen Derivate beispielhaft genannt. Aus dieser Gruppe von Monomeren wird vorzugsweise Propylencarbonat, Harnstoff und Guanidin verwendet.

Vernetzer (6) sind Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen, Alkyldiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen, sowie Methylenbisacrylamid und Divinylsulfon.

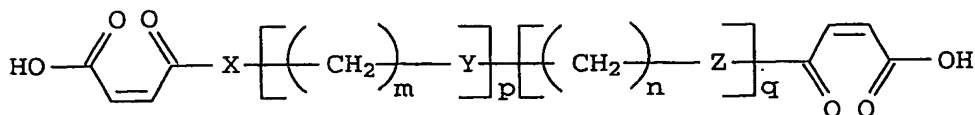
15 Vernetzer (6) sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen mit bevorzugt 2 bis 50 Alkylenoxideinheiten, Alkyldiaminen wie Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan, Polyalkylenpolyaminen mit Molekulargewichten < 5000 z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin und Aminopropylethylendiamin, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit

- 25 - monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
- Estern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- Amiden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und
- 30 - Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Diese Umsetzungsprodukte sowie ihre Herstellung werden in der EP-A-873 371 beschrieben und seien als Vernetzer ausdrücklich erwähnt.

Besonders bevorzugt in Betracht kommende Vernetzer sind die hierin erwähnten Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid mit α,ω -Polyetherdiaminen einer Molmasse von 400 bis 5000, die Umsetzungsprodukte von Polyethylenimininen einer Molmasse von 129 bis 50000 mit Maleinsäureanhydrid sowie die Umsetzungsprodukte von Ethylendiamin oder Triethylentetramin mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis von 1: mindestens 2.

45 Als Vernetzer (6) verwendet man vorzugsweise die Verbindungen der Formel



5

in der X, Y, Z = O, NH

und Y zusätzlich noch CH₂

10

m, n = 0 - 4

p, q = 0 - 45000

bedeuten,

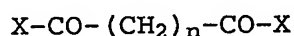
15

die durch Umsetzung von Polyetherdiaminen, Ethylendiamin oder Polyalkylenpolyaminen mit Maleinsäureanhydrid erhältlich sind.

Weitere halogenfreie Vernetzer der Gruppe (7) sind mindestens

20

zweibasische gesättigte Carbonsäuren wie Dicarbonsäuren sowie die davon abgeleiteten Salze, Diester und Diamide. Diese Verbindungen können beispielsweise mit Hilfe der Formel



25

in der X = OH, OR¹, N(R²)₂

R¹ = C₁- bis C₂₂-Alkyl,

30 R² = H, C₁-C₂₂-Alkyl und

n = 0 bis 22

charakterisiert werden. Außer den Dicarbonsäuren der obengenann-

35 ten Formel eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Itaconsäure. Die Ester der in Betracht kommenden Dicarbonsäuren leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Oxalsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredi-n-propylester, Bernsteinsäurediisobutylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Adipinsäurediisopropylester oder mindestens

45 2 Estergruppen enthaltende Michael-Additionsprodukte aus Polyetherdiaminen, Polyalkylenpolyaminen oder Ethylendiamin und Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit jeweils einwertigen

1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Geeignete Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäurediisopropylester, Itaconsäuredimethylester und Itaconsäurediisopropylester. Außerdem kommen substituierte Dicarbonsäuren und ihre Ester wie Weinsäure (D,L-Form und als Racemat) sowie Weinsäureester wie Weinsäuredimethylester und Weinsäurediethylester in Betracht.

10 Geeignete Dicarbonsäureanhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Weiterhin sind als Vernetzer (7) Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester und Maleinsäure beispielsweise geeignet. Die Vernetzung von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit den vorstehend genannten Vernetzern erfolgt unter Bildung von Amidgruppen bzw. bei Amiden wie Adipinsäurediamid durch Umamidierung. Maleinsäureester, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride können sowohl durch Bildung von Carbonsäureamidgruppen als auch durch Addition von NH-Gruppen der zu vernetzen-
20 den Komponente (z.B. Polyamidoaminen) nach Art einer Michael-Addition eine Vernetzung bewirken.

Zu den mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren der Vernetzerklasse (7) gehören beispielsweise Tri- und Tetracarbonsäuren wie Citronensäure, Propantricarbonsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Butantetracarbonsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure. Als Vernetzer der Gruppe (7) kommen außerdem die von vorstehend genannten Carbonsäuren abgeleiteten Salze, Ester, Amide und Anhydride z.B. Weinsäuredimethylester, Weinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester in Betracht.

Geeignete Vernetzer der Gruppe (7) sind außerdem Polycarbonsäuren, die durch Polymerisieren von monoethylenisch
35 ungesättigten Carbonsäuren, Anhydriden, Estern oder Amiden erhältlich sind. Als monethylenisch ungesättigte Carbonsäuren kommen z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure in Betracht. So eignen sich als Vernetzer z.B. Polyacrylsäuren, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure. Als Comonomere seine Vinylether, Vinylformiat, Vinylacetat und Vinyl lactam beispielhaft genannt.

Weitere geeignete Vernetzer (7) werden z.B. durch radikalische
45 Polymerisation von Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid in einem inerten Lösemittel wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol oder Lösemittelgemischen hergestellt. Außer den Homopolymeri-

15

saten kommen Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid in Betracht, z.B. Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und einem C₂- bis C₃₀-Olefin.

5

Bevorzugte Vernetzer (7) sind beispielsweise Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten. Die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate können gegebenenfalls durch Umsetzung mit C₁- bis C₂₀-Alkoholen oder Ammoniak oder Aminen modifiziert sein und in dieser Form als Vernetzer eingesetzt werden.

Bevorzugte polymere Vernetzer (7) sind beispielsweise Copolymere aus Acrylamid und Acrylestern, wie beispielsweise Hydroxiethylacrylat oder Methylacrylat wobei das Mol-Verhältnis von Acrylamid und Acrylester von 90:10 bis zu 10:90 variieren kann. Neben diesen Copolymeren sind auch Terpolymere einsetzbar, wobei beispielsweise Kombinationen aus Acrylamid, Methacrylamid, Acrylestern bzw. Methacrylestern zur Verwendung kommen können.

20

Die Molmasse M_w der als Vernetzer geeigneten Homo- und Copolymere beträgt z.B. bis zu 10000, vorzugsweise 500 bis 5000. Polymerisate der oben genannten Art werden z.B. beschrieben in EP-A-0 276 464, US-A-3 810 834, GB-A-1 411 063 und US-A-4 818 795. Die mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren und die Polycarbonsäuren können auch in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze als Vernetzer eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man dabei die Natriumsalze. Die Polycarbonsäuren können partiell, z.B. zu 10 bis 50 mol-% oder auch vollständig neutralisiert sein.

30

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (8) sind z.B. monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure sowie die davon abgeleiteten Amide, Ester und Anhydride. Die Ester können sich von Alkoholen mit 1 - 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen ableiten. Die Amide sind vorzugsweise unsubstituiert, können jedoch einen C₁-C₂₂-Alkylrest als Substituent tragen.

Bevorzugt eingesetzte Vernetzer (8) sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylamid und Methacrylamid.

40

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (9) sind z.B. Dialdehyde oder deren Halb- oder Acetale als Vorstufen, wie beispielsweise Glyoxal, Methylglyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Malein- und Fumarsäuredialdehyd, Weinsäuredialdehyd, Adipindialdehyd, 2-Oxi-adipindialdehyd, Furan-2,5-dipropionaldehyd, 2-Formyl-2,3-dihydropyran, Glutardialdehyd, Pimelinsäureal-

45

16

dehyd sowie aromatische Dialdehyde wie beispielsweise Terephthal-dialdehyd, o-Phthaldialdehyd, Pyridin-2,6-dialdehyd oder Phenylglyoxal. Es können aber auch Homo- oder Copolymere des Acroleins des Methacroleins mit Molmassen von 114 bis ca. 10000 verwendet
5 werden. Als Comonomere können prinzipiell alle wasserlöslichen zum Einsatz kommen wie beispielsweise Acrylamid, Vinylacetat und Acrylsäure. Ebenso als Vernetzer geeignet sind Aldehydstärken.

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (9) sind z.B.
10 Diketone oder die entsprechenden Halb- oder Ketale als Vorstufen wie beispielsweise β -Diketone wie Acetylaceton oder Cycloalkan-1,n-dione wie beispielsweise Cyclopentan-1,3-dion und Cyclohexan-1,4-dion. Es können aber auch Homo- oder Copolymere des Methylvinylketons mit Molmassen von 140 bis ca. 15000
15 verwendet werden. Als Comonomere können prinzipiell alle wasserlöslichen Monomere zum Einsatz kommen wie beispielsweise Acrylamid, Vinylacetat und Acrylsäure.

Es ist selbstverständlich auch möglich Mischungen aus zwei oder
20 mehreren Vernetzern zu verwenden.

Bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind Glycidylether von Alkylen-glykolen wie Ethylenglycol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Hexan-diol-1,6 und Polyalkylenglykolen mit Molmassen bis 1500 sowie die
25 vollständig mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterten Anlagerungsprodukte von 1 bis 25 Mol, vorzugsweise 2 bis 15 Mol Ethylenoxid and 1 Mol Trimethylolpropan oder Pentaerythrit.

Tenside

30 Die polymerisierbaren bzw. vernetzbaren wässrigen Mischungen enthalten als weitere Komponente 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens eines Tensids. Die Tenside sind für die Herstellung und die Stabilisierung des Schaums von entscheidender Bedeutung. Man kann anioni-
35 sche, kationische oder nichtionische Tenside oder Tensidmischungen verwenden, die miteinander verträglich sind. Man kann niedermolekulare oder auch polymere Tenside einsetzen, wobei sich Kombinationen unterschiedlicher oder auch gleichartiger Typen von Tensiden als vorteilhaft herausgestellt haben. Nichtionische Ten-
40 side sind beispielsweise Additionsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Alkohole, Amine, Phenole, Naphthole oder Carbonsäuren. Vorteilhaft setzt man als Tenside Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an mindestens 10 C-Atome enthaltende Alkohole
45 ein, wobei die Additionsprodukte pro Mol Alkohol 3 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid angelagert enthalten. Die Additionsprodukte enthalten die Alkylenoxid-Einheiten in Form von

17

Blöcken oder in statistischer Verteilung. Beispiele für nicht-ionische Tenside sind die Additionsprodukte von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol, Umsetzungsprodukte von 9 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol und Additionsprodukte von 80 Mol
5 Ethylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside bestehen aus Umsetzungsprodukten von Oxoalkoholen oder Ziegler-Alkoholen mit 5 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, insbesondere mit 7 Mol Ethylenoxid. Weitere handelsübliche nichtionische Tenside werden durch Ethoxylierung von Ri-
10 zinusöl erhalten. Pro Mol Rizinusöl werden beispielsweise 12 bis 80 Mol Ethylenoxid angelagert. Weitere handelsübliche Produkte sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 18 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol, die Additionsprodukte von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, oder die Umset-
15 zungsprodukte von 7 bis 8 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Phenolalkoxylate wie beispielsweise p-tert.-Butylphenol, das mit 9 Mol Ethylenoxid umgesetzt ist, oder Methylether von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines C₁₂- bis C₁₈-Alkohols und 7,5 Mol
20 Ethylenoxid.

Die oben beschriebenen nichtionischen Tenside können beispielsweise durch Veresterung mit Schwefelsäure in die entsprechenden Schwefelsäurehalbester überführt werden. Die Schwefelsäurehalb-
25 ester werden in Form der Alkalimetall- oder Ammoniumsalze als anionische Tenside eingesetzt. Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern von Additionsprodukten von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkalimetall- oder Ammoniumsalze
30 von Alkylbenzolsulfonsäure oder von Alkylphenolethersulfaten. Produkte der genannten Art sind im Handel erhältlich. Beispielsweise sind das Natriumsalz eines Schwefelsäurehalbesters eines mit 106 Mol Ethylenoxid umgesetzten C₁₃/C₁₅-Oxoalkohols, das Triethanolaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure, das Natriumsalz von
35 Alkylphenolethersulfaten und das Natriumsalz des Schwefelsäurehalbesters eines Umsetzungsprodukts von 106 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Talgfettalkohol handelsübliche anionische Tenside. Weitere geeignete anionische Tenside sind Schwefelsäurehalbester von C₁₃/C₁₅-Oxoalkoholen, Paraffinsulfonsäuren wie C₁₅-Alkylsulfonat,
40 alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren und alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure und Di-n-butyl-naphthalinsulfonsäure sowie Fettalkoholphosphate wie C₁₅/C₁₈-Fettalkoholphosphat. Die polymerisierbare wäßrige Mischung kann Kombinationen aus einem nichtionischen Tensid und einem an-
45 ionischen Tensid oder Kombinationen aus nichtionischen Tensiden oder Kombinationen aus anionischen Tensiden enthalten. Auch kationische Tenside sind geeignet. Beispiele hierfür sind die mit

18

Dimethylsulfat quaternierten Umsetzungsprodukte von 6,5 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Oleylamin, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid und mit Dimethylsulfat quaternierter Stearinsäuretriethanolaminester, 5 der bevorzugt als kationisches Tensid eingesetzt wird.

Der Tensidgehalt der wäßrigen Mischung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. In den meisten Fällen weisen die wäßrigen Mischungen einen Tensidgehalt von 1,5 bis 8 Gew.-% auf.

10

Lösevermittler

Die vernetzbaren wäßrigen Mischungen können gegebenenfalls als weitere Komponente mindestens einen Lösevermittler enthalten.

- 15 Hierunter sollen mit Wasser mischbare organische Lösemittel verstanden werden, z.B. Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, einwertige Alkohole, Glykole, Polyethylenglykole bzw. davon abgeleitete Monoether, wobei die Monoether keine Doppelbindungen im Molekül enthalten. Geeignete Ether sind Methyl-
20 glykol, Butylglykol, Butyldiglykol, Methylglykol, Butyltriglykol, 3-Ethoxy-1-propanol und Glycerinmonomethylether.

- Die wäßrigen Mischungen enthalten 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines Lösevermittlers. Falls Lösevermittler eingesetzt werden,
25 beträgt ihr Gehalt in der wäßrigen Mischung vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%.

Verdicker, Schaumstabilisatoren, Füllstoffe, Fasern, Zellkeimbildner

30

- Die vernetzbare wäßrige Mischung kann gegebenenfalls Verdicker, Schaumstabilisatoren, Füllstoffe, Fasern und/oder Zellkeimbildner enthalten. Verdicker werden beispielsweise zur Optimierung der Schaumstruktur und zur Verbesserung der Schaumstabilität eingesetzt. Man erreicht damit, daß der Schaum während der Polymerisation nur geringfügig schrumpft. Als Verdickungsmittel kommen
35 alle hierfür bekannten natürlichen und synthetischen Polymeren in Betracht, die die Viskosität eines wäßrigen Systems stark erhöhen und nicht mit den Aminogruppen der basischen Polymeren reagieren.
40 Hierbei kann es sich um wasserquellbare oder wasserlösliche synthetische und natürliche Polymere handeln. Eine ausführliche Übersicht über Verdicker findet man beispielsweise in den Veröffentlichungen von R.Y. Lochhead und W.R. Fron, *Cosmetics & Toiletries*, 108, 95-135 (Mai 1993) und M.T. Clarke, "Rheological Additives" in D. Laba (ed.) "Rheological Properties of Cosmetics and
45

Toiletries", Cosmetic Science and Technology Series, Vol. 13, Marcel Dekker Inc., New York 1993.

Als Verdicker in Betracht kommende wasserquellbare oder wasser-
5 lösliche synthetische Polymere sind beispielsweise hochmolekulare Polyethylenglykole oder Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol sowie hochmolekulare Polysaccharide wie Stärke, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl oder Derivate von Naturstoffen wie Carboxymethylcellulose Hydroxyethylcellulose, Hydroxymethyl-
10 cellulose, Hydroxypropylcellulose und Cellulose Mischether. Eine weitere Gruppe von Verdickern sind wasserunlösliche Produkte, wie feinteiliges Siliciumdioxid, Zeolithe, Bentonit, Cellulosepulver, oder andere feinteilige Pulver von vernetzten Polymerisaten. Die wäßrigen Mischungen können die Verdicker in Mengen bis zu
15 30 Gew.-% enthalten. Falls solche Verdickungsmittel überhaupt eingesetzt werden, sind sie in Mengen von 0,1, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% in der wäßrigen Mischung enthalten.

Um die Schaumstruktur zu optimieren, kann man gegebenenfalls
20 Kohlenwasserstoffe mit mindestens 5 C-Atomen im Molekül zu der wäßrigen Reaktionsmischung zusetzen. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Cyclopentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Isooctan, Decan und Dodecan. Die in Betracht kommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe können geradkettig, ver-
25 zweigt oder zyklisch sein und haben eine Siedetemperatur, die oberhalb der Temperatur der wäßrigen Mischung während des Schäumens liegt. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe erhöhen die Standzeit der noch nicht polymerisierten geschäumten wäßrigen Reaktionsmischung. Dadurch wird das Handling der noch nicht poly-
30 merisierten Schäume erleichtert und die Prozeßsicherheit erhöht. Die Kohlenwasserstoffe wirken beispielsweise als Zellkeimbildner und stabilisieren gleichzeitig den bereits gebildeten Schaum. Darüber hinaus können sie beim Polymerisieren des Monomerschaums ein weiteres Schäumen der Mischung bewirken. Sie können dann auch
35 die Funktion eines Treibmittels haben. Anstelle von Kohlenwasserstoffen oder in Mischung damit kann man auch gegebenenfalls chlorierte oder fluorierte Kohlenwasserstoffe als Zellkeimbildner und/oder Schaumstabilisator einsetzen, z.B. Dichlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorfluormethan oder
40 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Falls Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, verwendet man sie beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare wäßrige Mischung.

45 Um die Eigenschaften der Schaumstoffe zu modifizieren, kann man der vernetzbaren wäßrigen Mischung einen oder mehrere Füllstoffe zusetzen, z.B. Kreide, Talkum, Clay, Titandioxid, Magnesiumoxid,

20

Aluminiumoxid, Fällungskieselsäuren in hydrophilen oder hydrophoben Modifikationen, Dolomit und/oder Calciumsulfat. Die Teilchengröße der Füllstoffe beträgt beispielsweise 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 50 bis 850 µm. Die Füllstoffe können in Mengen bis zu 30 Gew.-% in der vernetzbaren wäßrigen Mischung enthalten sein.

Die Eigenschaften der Schaumstoffe können gegebenenfalls auch mit Hilfe von Fasern modifiziert werden. Hierbei kann es sich um natürliche oder synthetische Fasern bzw. um Fasergemische handeln, z.B. Fasern aus Cellulose, Wolle, Polyethylen, Polypropylen, Polyestern oder Polyamiden. Falls Fasern eingesetzt werden, können sie beispielsweise in einer Menge bis zu 200 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-% in der wäßrigen Mischung vorhanden sein. Füllstoffe und Fasern können gegebenenfalls auch der bereits geschäumten Mischung zugesetzt werden. Die Mitverwendung von Fasern führt zu einer Erhöhung der Festigkeitseigenschaften wie Naßfestigkeit, des fertigen Schaumstoffs.

20 Wasserabsorbierende saure Polymere

Als wasserabsorbierende saure Polymere, die nachfolgend auch als saure Superabsorber bezeichnet werden, können sämtliche Hydrogele eingesetzt werden, die z.B. in der WO-A-00/63295, Seite 2, Zeile 27 bis Seite 9, Zeile 16 beschrieben sind. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um schwach vernetzte Polymere von sauren Monomeren, die in zumindest partiell neutralisierter Form ein hohes Wasseraufnahmevermögen besitzen. Beispiele für solche jeweils geringfügig vernetzten Polymerisate sind vernetzte Polyacrylsäuren, vernetzte, hydrolysierte Pfropfpolymerisate von Acrylnitril auf Stärke, vernetzte Pfropfpolymerisate von Acrylsäure auf Stärke, hydrolysierte, vernetzte Copolymere aus Vinylacetat und Acrylsäureestern, vernetzte Polyacrylamide, hydrolysierte, vernetzte Polyacrylamide, vernetzte Copolymerisate aus Ethylen und Maleinsäureanhydrid, vernetzte Copolymerisate aus Isobutylen und Maleinsäureanhydrid, vernetzte Polyvinylsulfonsäuren, vernetzte Polyvinylphosphonsäuren und vernetztes sulfoniertes Polystyrol. Die genannten sauren Superabsorber können entweder allein oder in Mischung miteinander der vernetzbaren wäßrigen Mischung zugesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man als saure Superabsorber teilchenförmige Polymerisate von neutralisierten, geringfügig vernetzten Polyacrylsäuren. Die Neutralisation der Säuregruppen der sauren Superabsorber erfolgt vorzugsweise mit Natronlauge, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Kalilauge, Ammoniak, Aminen oder Alkanol-

aminen wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin vorgenommen werden.

- Die wasserabsorbierenden sauren Polymeren werden in partikulärer Form zu der vernetzbaren Mischung oder vorzugsweise zu einer bereits geschäumten vernetzbaren Mischung gegeben. Die Teilchen können in fester Form oder in geschäumter Form verwendet werden. Der mittlere Teilchendurchmesser nach dem Gewichtsmittel beträgt beispielsweise 10 bis 2000 μm , vorzugsweise 100 bis 850 μm und liegt meistens in dem Bereich von 150 bis 450 μm . Superabsorber mit den entsprechenden Teilchengrößen können beispielsweise durch Zerkleinern, z.B. durch Mahlen von grobkörnigen, festen Superabsorbern oder von geschäumten Superabsorbern hergestellt werden. Die Dichte der geschäumten, sauren Superabsorber beträgt beispielsweise 0,01 bis 0,9 g/cm³, vorzugsweise 0,05 bis 0,7 g/cm³. Die Oberfläche der partikulären Superabsorber kann gegebenenfalls nachvernetzt sein. Vorzugsweise setzt man saure Superabsorber ein, deren Oberfläche nicht nachvernetzt ist.
- Saure Superabsorber sind aus den obengenannten Literaturstellen bekannt, vgl. insbesondere WO-A-00/63295, Seite 6, Zeile 36 bis Seite 7, Zeile 44. Zur Oberflächennachvernetzung werden beispielsweise Teilchen aus geringfügig vernetzten Polyacrylsäuren mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen. Hierbei handelt es sich um typische Vernetzer, die oben unter (b) angegeben sind. Von besonderem Interesse für die Anwendung als Vernetzer sind beispielsweise mehrwertige Alkohole wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 und Glycidylether von Ethylenglykol und Polyethylenglykolen mit Molmassen von 200 bis 1500, vorzugsweise 300 bis 400, und vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan, von Umsetzungsprodukten aus Trimethylolpropan und Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 1 bis 25, vorzugsweise 1 : 3 bis 15 sowie von Umsetzungsprodukten von Pentaerythrit mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 4 bis 20. Die Nachvernetzung der Oberfläche der anionischen Superabsorberteilchen wird beispielsweise bei Temperaturen bis zu 220°C, z.B. vorzugsweise bei 120 bis 190°C durchgeführt.
- Als wasserabsorbierende saure Polymere setzt man Superabsorber in Form von Teilchen mit den oben angegebenen Teilchengrößen ein. Sofern man in die vernetzbare wässrige Mischung wasserabsorbierende saure Polymere einarbeitet, so enthält die Polymermischung z.B. 10 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% eines wasserabsorbierenden sauren Polymers. Meistens enthält die Mischung aus geschäumtem basischen Hydrogel und dem gegebenenfalls ge-

schäumten sauren Hydrogel 40 bis 60 Gew.-% des sauren Superabsorbers.

- Um Schäume herzustellen, die auch gegenüber salzhaltigen wäßrigen
- 5 Lösungen ein hohes Absorptionsvermögen aufweisen, setzt man die basischen und die sauren Superabsorber vorzugsweise in nichtneutralisierter Form ein. Der Neutralisationsgrad der sauren wasserabsorbierenden Polymeren beträgt beispielsweise 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 75 und meistens 0 bis 50 Mol-%. Die wasserab-
- 10 sorbierenden basischen Polymeren haben in Form der freien Basen eine höhere Aufnahmekapazität für salzhaltige wäßrige Lösungen und insbesondere saure wäßrige Lösungen als in der mit Säuren neutralisierten Form. Wenn basische Polymere als alleinige wasserabsorbierende Polymere eingesetzt werden, so beträgt der
- 15 Neutralisationsgrad beispielsweise 0 bis 100. Vorzugsweise 0 bis 60 Mol.-%.

Superabsorbierende Fasern und Fruchtfasern

- 20 Erfindungsgemäß enthalten die Schaumstoffe superabsorbierende Fasern, die vorzugsweise der wäßrigen polymerisierbaren Lösung vor dem Schäumen oder dem Schaum zugegeben werden. Superabsorbierende Fasern sind aus den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen EP-B-0 264 208, EP-B-0 272 072, EP-B-0 436 514 und
- 25 US-A-4,813,945 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Fasern aus einem hydrolysierten und anschließend vernetzten Copolymerisat aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid. Anstelle von Isobuten können die Copolymeren auch andere 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, Diisobutylen oder Styrol einpolymerisiert ent-
- 30 halten. Die genannten Olefine und Styrol sind leicht mit Maleinsäureanhydrid copolymerisierbar. Die Copolymeren werden in wäßrigem Medium hydrolysiert, zu beispielsweise 20 bis 80 Mol.-% mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert, mit Vernetzern gemischt, die mit den Carboxylgruppen der Copolymerisate reagieren
- 35 können (z.B. mehrwertige Alkohole, mehrwertige Amine oder Aminoalkohole) und nach weitgehendem Entfernen des Wassers zu Fasern versponnen. Die Fasern werden durch Erhitzen auf Temperaturen von beispielsweise 170 bis 240°C vernetzt, wodurch sie zu Superabsorbern werden. Der Durchmesser der Fasern beträgt beispielsweise
- 40 weise 5 bis 500 µm, vorzugsweise 10 bis 300 µm, die Länge der Fasern liegt beispielsweise in dem Bereich von 2 bis 60 mm, vorzugsweise 6 bis 12 mm. Die Fasern werden vorzugsweise der wäßrigen polymerisierbaren Mischung zugesetzt, können jedoch auch der geschäumten Mischung vor dem Aushärten durch Polymerisieren
- 45 der Monomeren oder durch Vernetzen der basischen Polymeren zugegeben werden.

Außer synthetischen superabsorbierenden Fasern können auch natürliche Fasern verwendet werden. Beispiele für solche Fasern sind Fruchtfasern wie Apfelfasern, Orangenfasern, Tomatenfasern, Weizenfasern und/oder Haferfasern. Solche Fasern sind im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise von der Firma J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co., Faserstoff-Werke, D-73494 Rosenberg, unter der Bezeichnung Vitacel® angeboten. Für die im Handel erhältlichen natürlichen Fasern der genannten Art werden folgende Faserlängen angegeben:

10

Apfelfasern <30 µm bis ca. 1000 µm
Orangenfasern <35 µm bis ca. 1000 µm
Tomatenfasern <200 µm bis ca. 2000 µm
Weizenfasern 30 µm bis 300 µm

15 Haferfasern 35 µm bis 300 µm.

Die superabsorbierenden Fasern und die Fruchtfasern werden beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbare Mischung eingesetzt. Die superabsorbierenden synthetischen Fasern haben

20 beispielsweise ein Wasseraufnahmevermögen (Free Swell Capacity) von mindestens 30 g/g, vorzugsweise mindestens 40 g/g.

Herstellung der Schäume

25 Die oben beschriebenen vernetzbaren wäßrigen Mischungen, die die Monomeren bzw. das basische Polymer, Vernetzer superabsorbierende Fasern und Tensid zwingend sowie gegebenenfalls mindestens eine weitere Komponente enthalten, werden zunächst geschäumt. Man kann beispielsweise ein inertes Gas unter einem Druck von z.B. 2 bis

30 400 bar in der vernetzbaren wäßrigen Mischung lösen und sie anschließend auf Atmosphärendruck entspannen. Beim Entspannen aus einer Düse entsteht ein fließfähiger Schaum. Man kann die vernetzbare wäßrige Mischung auch nach einer anderen Methode schäumen, indem man darin feine Blasen eines inertes Gases dispergiert. Das Schäumen der vernetzbaren wäßrigen Mischung kann im

35 Labor beispielsweise dadurch erfolgen, daß man die wäßrige Mischung in einer Küchenmaschine, die mit einem Schneebesen ausgerüstet ist, schäumt. Die Schaumerzeugung wird vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, z.B. in Stickstoff oder

40 Edelgasen unter Normaldruck oder erhöhtem Druck, z.B. bis zu 25 bar und anschließendes Entspannen durchgeführt. Die Konsistenz der Schäume, die Größe der Gasblasen und die Verteilung der Gasblasen im Schaum kann beispielsweise durch die Auswahl der Tenside, Lösevermittler, Schaumstabilisatoren, Zellkeimbildner, Verdickungsmittel und Füllstoffe in einem weiten Bereich variiert

45 werden. Dadurch kann man die Dichte, den Grad der Offenzelligkeit des Schaumstoffs und Wandstärke des Schaumstoffs leicht einstel-

- len. Die wäßrige Mischung wird vorzugsweise bei Temperaturen geschäumt, die unterhalb des Siedepunkts der Bestandteile der wäßrigen Mischung liegen, z.B. bei Raumtemperatur bis zu 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C. Man kann jedoch auch bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt arbeiten, indem man die Mischung in einem druckdicht verschlossenen Behälter schäumt. Man erhält vernetzbare, schaumförmige Mischungen, die fließfähig und über einen längeren Zeitraum stabil sind. Die Dichte der geschäumten, vernetzbaren Mischung beträgt bei einer Temperatur von 20°C beispielsweise 0,01 bis 0,9 g/cm³.

Vernetzen der geschäumten Mischung

- 15 In der zweiten Stufe des Verfahrens erfolgt die Polymerisation der Monomeren bzw. die Vernetzung des basischen Polymeren unter Bildung eines wasserabsorbierenden basischen Polymeren. Bei der Polymerisation werden z.B. mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltende Verbindungen als Vernetzer eingesetzt. Die Polymerisation wird in Gegenwart üblicher Radikale bildender Initiatoren durchgeführt. Man erhält dann vernetzte Polymere, die superabsorbierend sind.

- Das ursprünglich wasserlösliche basische Polymer wird durch die Vernetzung wasserunlöslich. Man erhält ein Hydrogel eines basischen Polymeren. Die vernetzbaren schaumförmigen Mischungen werden beispielsweise in geeignete Formen transferiert und darin erhitzt, so daß die Monomeren polymerisieren bzw. die Vernetzer mit dem basischen Polymer reagieren. Das geschäumte Material kann beispielsweise in der gewünschten Stärke auf ein temporäres Trägermaterial, das vorteilhafterweise mit einer Antihaftbeschichtung versehen ist, aufgebracht werden. Man kann beispielsweise den Schaum auf eine Unterlage aufrakeln. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die schaumförmige wäßrige Mischung in Formen einzufüllen, die ebenfalls antihaftbeschichtet sind.

- Da die geschäumte wäßrige Mischung eine lange Standzeit aufweist, eignet sich diese Mischung auch für die Herstellung von Verbundmaterialien. Sie kann beispielsweise auf ein permanentes Trägermaterial aufgebracht werden, z.B. Folien aus Polymeren (z.B. Folien aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyamid) oder Metallen wie Aluminium. Man kann die geschäumte wäßrige Mischung auch auf Vliese, Fluff, Tissues, Gewebe, natürliche oder synthetische Fasern, oder auf andere Schäume auftragen. Bei der Herstellung von Verbundmaterialien kann es unter Umständen vorteilhaft sein, den Schaum in Gestalt von bestimmten Strukturen oder in unterschied-

licher Schichtdicke auf ein Trägermaterial aufzubringen. Es ist jedoch auch möglich, den Schaum auf Fluff-Schichten oder Vliese aufzutragen und diese Materialien so zu imprägnieren, daß der Fluff nach der Vernetzung integraler Bestandteil des Schaums ist.

- 5 Die in der ersten Verfahrensstufe erhältliche geschäumte wäßrige Mischung kann auch zu großen Blöcken geformt und vernetzt werden. Die Blöcke können nach der Vernetzung zu kleineren Formkörpern geschnitten oder gesägt werden. Man kann auch sandwichartige Strukturen herstellen, indem man eine geschäumte wäßrige Mischung
- 10 auf eine Unterlage aufträgt, die schaumförmige Schicht mit einer Folie bzw. Vliesen, Tissues, Geweben, Fasern oder anderen Schäumen abdeckt und die sandwichartige Struktur durch Erhitzen vernetzt. Es ist jedoch auch möglich, vor oder nach dem vernetzen mindestens eine weitere Schicht aus einer geschäumten, vernetz-
- 15 baren Schicht aufzutragen und gegebenenfalls mit einer weiteren Folie, Vliesen, Tissues, Geweben, Fasern oder anderen Materialien zu bedecken. Der Verbund wird dann in der zweiten Verfahrensstufe der Vernetzung unterworfen. Man kann jedoch auch sandwichartige Strukturen mit weiteren Schaumschichten gleicher oder unter-
- 20 schiedlicher Dichte herstellen.

- Erfindungsgemäße Schaumschichten mit einer Schichtdicke von bis zu etwa 1 Millimeter stellt man beispielsweise durch einseitiges Erwärmen oder insbesondere durch einseitiges Bestrahlen der ge-
- 25 schäumten polymerisieren bzw. vernetzbaren wäßrigen Mischung her. Falls dickere Schichten eines Schaums hergestellt werden sollen, z.B. Schäume mit Dicken von mehreren Zentimetern, ist die Erwärmung des vernetzbaren geschäumten Materials mit Hilfe von Mikrowellen besonders vorteilhaft, weil auf diesem Wege eine relativ
- 30 gleichmäßige Erwärmung erreicht werden kann. Die Vernetzung erfolgt dabei beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 180°C, vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 100°C, insbesondere bei Temperaturen von 65 bis 80°C. Bei dickeren Schaumschichten, die vernetzt werden sollen, wird die geschäumte Mischung beidflächig
- 35 mit Wärme behandelt, z.B. mit Hilfe einer Kontaktheizung oder durch Bestrahlung. Die Dichte des basischen schaumförmigen Hydrogels entspricht im Wesentlichen der Dichte der vernetzbaren wäßrigen Mischung. Man erhält somit Schaumstoffe aus wasserabsorbierenden basischen Polymeren mit einer Dichte von beispielsweise
- 40 0,01 bis 0,9 g/cm³, vorzugsweise 0,1 bis 0,7 g/cm³. Die schaumförmigen basischen Polymeren sind offenzellig. Der Anteil an offenen Zellen beträgt beispielsweise mindestens 80%, vorzugsweise liegt er oberhalb von 90%. Besonders bevorzugt sind Schäume mit einem offenzelligen Anteil von 100%. Der Anteil an offenen Zellen im
- 45 Schaum wird beispielsweise mit Hilfe der Scanning Electron Microscopy bestimmt.

Bevorzugt sind Schaumstoffe, die dadurch erhältlich sind, daß man von einer polymerisierbaren wäßrigen Mischung ausgeht, die zu mindestens 50% mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisierte Acrylsäure, einen mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Vernetzer, einen Initiator, superabsorbierende Fasern aus einem hydrolysierten und anschließend vernetzten Copolymerisat aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid und mindestens ein Tensid enthält. Weitere Beispiele für superabsorbierende Schaumstoffe sind dadurch erhältlich, daß man eine polymerisierbare wäßrige Mischung schäumt, die mindestens ein basisches Polymer aus der Gruppe von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanidineinheiten enthaltenden Polymeren, Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamideinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimininen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen und Polydiallyldimethylammoniumchloriden enthält.

Schaumstoffe mit besonders hoher Wasseraufnahmekapazität und einem verbesserten Aufnahmevermögen für elektrolythaltige wäßrige Lösungen sind durch Vernetzen von geschäumten wäßrigen Mischungen basischer Polymerisate erhältlich, die, bezogen auf die Polymermischung, 10 bis 90 Gew.-% eines feinteiligen, wasserabsorbierenden, sauren Polymeren enthalten. Das saure Hydrogel kann als festes partikuläres Polymer oder als geschäumtes teilchenförmiges Polymer mit Teilchengrößen von beispielsweise 10 bis 2000 µm in den erfindungsgemäßen Schaumstoffen vorliegen.

Nach dem Vernetzen der geschäumten Mischung oder während des Vernetzens erfolgt die Trocknung des schaumförmigen Hydrogels. Hierbei werden Wasser und andere flüchtige Bestandteile aus dem vernetzten schaumförmigen Hydrogel entfernt. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise nach dem Vernetzen des schaumförmigen Hydrogels. Beispiele für geeignete Trocknungsverfahren sind thermische Konvektionstrocknung wie beispielsweise Horden-, Kammer-, Kanal-, Flachbahn-, Teller-, Drehtrommel-, Rieselschacht-, Siebband-, Strom-, Wirbelschicht-, Fließbett-, Schaufel- und Kugelbettstrocknung, thermische Kontaktstrocknung wie Heizteller-, Walzen-, Band-, Siebtrommel-, Schnecken-, Taumel- und Kontaktscheibentrocknung, Strahlungstrocknung wie beispielsweise Infrarottrocknung, dielektrische Trocknung z.B. Mikrowellentrocknung und Gefrierstrocknung. Um unerwünschte Zersetzungs- und Vernetzungsreaktionen zu vermeiden, kann es vorteilhaft sein, die Trocknung bei reduziertem Druck, unter einer Schutzgasatmosphäre und/oder unter schonenden thermischen Bedingungen, bei denen die Produkttemperatur 120°C, bevorzugt 100°C, nicht überschreitet, durchzuführen. Besonders geeignete Trocknungsverfahren stellen die (Vakuum)bandtrocknung und die Schaufeltrocknung dar.

- Nach dem Trocknungsschritt enthält das schaumförmige Hydrogel meistens kein Wasser mehr. Der Wassergehalt des geschäumten Materials kann jedoch durch Befeuchten des Schaums mit Wasser oder Wasserdampf beliebig eingestellt werden. Meistens beträgt
- 5 der Wassergehalt des schaumförmigen Gels 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%. Mit Hilfe des Wassergehalts kann die Flexibilität des schaumförmigen Hydrogels eingestellt werden. Vollständig getrocknete schaumförmige Hydrogele sind hart und spröde, während geschäumte Materialien mit einem Wassergehalt von
- 10 beispielsweise 5 bis 20 Gew.-% flexibel sind. Die geschäumten Hydrogele können entweder in Form von Folien oder Granulaten direkt verwendet werden oder man schneidet aus dickeren Schaum-Blöcken einzelne Platten oder Folien.
- 15 Die oben beschriebenen schaumförmigen Hydrogele können jedoch noch dahingehend modifiziert werden, daß man die Oberfläche der geschäumten Materialien nachvernetzt. Dadurch kann die Gelstabilität der Formkörper aus den geschäumten Hydrogelen verbessert werden. Um eine Oberflächennachvernetzung durchzuführen, behandelt man die Oberfläche der Formkörper aus den geschäumten Hydro-
- 20 gelen mit mindestens einem Vernetzungsmittel und erhitzt die so behandelten Formkörper auf eine Temperatur, bei der die Vernetzer mit den Hydrogelen reagieren. Geeignete Vernetzer sind oben beschrieben. Diese Verbindungen können ebenfalls für die Nach-
- 25 vernetzung der Oberfläche der schaumförmigen Hydrogele verwendet werden. Bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind die oben bereits genannten Gylcidylether und Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit den Umsetzungsprodukten aus 1 Mol Trimethylolpropan und 6 bis 15 Mol Ethylenoxid oder mehrwertige Alkohole,
- 30 die z.B. zur Nachvernetzung von Carboxylgruppen enthaltenden schaumförmigen Superabsorbent verwendet werden.
- Die Vernetzer für die Oberflächennachvernetzung werden vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Schaumstoffo-
- 35 berfläche aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösemittel enthalten, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol und/oder i-Propanol oder Ketone wie Aceton. Die Menge an Vernetzer, die auf die Oberfläche der schaumförmigen Hydrogele aufgetragen wird, beträgt beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%,
- 40 vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%. Die Oberflächennachvernetzung der schaumförmigen Hydrogele erfolgt durch Erhitzen der mit mindestens einem Vernetzer behandelten schaumförmigen Hydrogele bei einer Temperatur von beispielsweise 60 bis 120°C, vorzugsweise bei 70 bis 100°C. Nach der Oberflächenvernetzung kann der Wassergehalt
- 45 der geschäumten, an der Oberfläche nachvernetzten Hydrogele ebenfalls auf Werte von 1 bis 60 Gew.-% eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen schaumförmigen Hydrogele, die gegebenenfalls an der Oberfläche nachvernetzt sind, können für alle Zwecke verwendet werden, für die beispielsweise die aus der EP-B-0 858 478 bekannten wasserabsorbierenden, schaumförmigen Hydrogele auf Basis von Säuregruppen enthaltenden Polymeren wie vernetzten Polyacrylaten, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen schaumförmigen Hydrogele eignen sich beispielsweise für den Einsatz in Hygieneartikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten, in Verbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als Verpackungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff, zur Entwässerung von Schlämmen, zur Absorption saurer wäßriger Abfälle, zum Eindicken wäßriger Lacke bei der Entsorgung von Restmengen an Lacken, zur Entwässerung von wasserhaltigen Ölen oder Kohlenwasserstoffen oder als Material für Filter in Lüftungssystemen.

Von besonderer Bedeutung ist die Anwendung der erfindungsgemäßen schaumförmigen Hydrogele in Hygieneartikeln, wie Babywindeln, Damenbinden, Inkontinenzartikeln und in Verbandmaterial. Sie erfüllen beispielsweise in Hygieneartikeln mehrere Funktionen, nämlich Akquisition, Distribution und/oder Speicherung von Körperflüssigkeiten. Die Oberfläche der schaumförmigen Hydrogele kann gegebenenfalls durch Behandlung mit Tensiden oder unvernetzten Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren modifiziert werden. Man erzielt dadurch eine Verbesserung der Akquisition von Flüssigkeiten.

Schaumstoffschichten aus den erfindungsgemäß schaumförmigen Hydrogelen können beispielsweise in einer Stärke von 1 bis 5 mm in einem der obengenannten Hygieneartikel als absorbierender Kern zwischen einer oberen flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung und einer unteren flüssigkeitsundurchlässigen Schicht aus einer Folie aus z.B. Polyethylen oder Polypropylen angeordnet sein. Die flüssigkeitsdurchlässige Schicht des Hygieneartikels steht bei der Anwendung in direktem Kontakt mit der Haut des Anwenders. Dieses Material besteht üblicherweise aus einem Vlies aus natürlichen Fasern wie Cellulosefasern oder Fluff. Gegebenenfalls ist oberhalb und/oder unterhalb des absorbierenden Kerns noch eine Tissueschicht angeordnet. Zwischen der untern Schicht des Hygieneartikels und dem absorbierenden Kern kann gegebenenfalls noch eine Speicherschicht aus einem herkömmlichen partikulären anionischen Superabsorber vorhanden sein. Wenn man die geschäumten basischen Hydrogele als absorbierenden Kern in Windeln einsetzt, so kann aufgrund der offenzelligen Struktur der geschäumten basischen Hydrogele die normalerweise in einzelnen Mengen auf einmal beaufschlagte Körperflüssigkeit zügig abgeführt werden.

Dadurch wird dem Anwender ein angenehmes Gefühl der Oberflächentrockenheit der Windel vermittelt.

Bestimmungsmethoden

5

Dichte

Jede geeignete gravimetrische Methode kann zur Dichtebestimmung des Mehrkomponenten-Schaumstoffsystems herangezogen werden. Er-
10 mittelt wird die Masse an festem Mehrkomponenten-Schaumstoffsystem pro Volumeneinheit Schaumstoffstruktur. Ein Verfahren zur Dichteermittlung des Mehrkomponenten-Schaumstoffsystems ist in der ASTM Methode Nr. D 3574-86, Test A, beschrieben. Diese Methode wurde ursprünglich zur Dichtebestimmung von Urethanschäumen
15 entwickelt, kann aber auch zu diesem Zweck herangezogen werden. Danach wird bei einer vorkonditionierten Probe, wie in der Methode beschrieben, bei 22 ± 2 °C deren Trockenmasse und Volumen ermittelt. Volumenbestimmungen größerer Probenabmessungen werden unter Normaldruck durchgeführt.

20

Free swell capacity (FSC)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Mehrkomponenten-Schaumstoffsystems im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der
25 FSC werden $0,2000 \pm 0,0050$ g getrockneter Schaumstoff in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingeführt, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuß von Testlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymer). Der Teebeutel wird anschließend für 10 Minuten abtropfen
30 gelassen, indem er an einer Ecke aufgehängt wird. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswiegen des Teebeutels.

Als Testlösung wurde 0,9 Gew.%ige NaCl-Lösung eingesetzt.

35 Zentrifugenretentionskapazität (CRC = Centrifuge Retention Capacity)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Mehrkomponenten-Schaumstoffsystems im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der
40 CRC werden $0,2000 \pm 0,0050$ g getrockneter Mehrkomponenten-Schaumstoff in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingeführt, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuß von 0,9 Gew.%igen Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymer). Anschließend wird
45 der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 G zentrifugiert. Die Bestim-

mung der Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

Als Testlösung wurde 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung eingesetzt.

5

Free Swell Rate (FSR)

Zur Bestimmung der Free Swell Rate werden 0,50 g (W_H) des Mehrkomponenten-Schaumstoffsystems auf dem Boden einer Plastikschaale mit einem runden Boden von ca. 6 cm vorgelegt. Die Plastikschaale hat eine Höhe von ca. 2,5 cm und besitzt eine quadratische Öffnung von ca. 7,5 cm x 7,5 cm. Mit Hilfe eines Trichters werden nun 10 g (W_U) einer 0,9% NaCl Lösung, in das Zentrum der Plastikschaale zugegeben. Sobald die Flüssigkeit Kontakt mit dem Mehrkomponenten-Schaumstoffsystem hat, wird die Zeitmessung begonnen und erst dann gestoppt, wenn das Mehrkomponenten-Schaumstoffsystem die gesamte Flüssigkeit vollständig aufgenommen hat, d. h. bis keine freie Flüssigkeit mehr zu erkennen ist. Diese Zeit wird als t_A notiert. Die Free Swell Rate berechnet sich dann gemäß

20

$$FSR = W_U / (W_H \times t_A).$$

K-Wert

25 Der K-Wert wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 52-63 und 71-74 (1932) in 5 gew.-%iger wäßriger Lösung bei pH 7, 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt.

30 Naßbruchwert (Wet Failure Value) von superabsorbierenden Schäumen (WFV)

35 Der Naßbruchwert ist diejenige Kraft, die erforderlich ist, um einen Testkörper aus einem vollständig gequollenen superabsorbierenden Schaum in der unten beschriebenen Vorrichtung kontrolliert zu zerstören. Der superabsorbierende Schaum wird in synthetischem Urin oder in 0,9 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung solange gequollen, bis er keine Flüssigkeit mehr aufnimmt.

40 Die Messung des Naßbruchwertes erfolgt in einem handelsüblichen Texture Analyser (TA-XT2) der Firma Stable Micro Systems, Surrey, UK. Das Meßgerät ist in Figur 1 schematisch dargestellt. An einem Meßarm (1) ist eine Kugel (2) aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 1 Zoll (2,54 cm) angebracht, die gegen eine zwischen zwei Metallplatten fixierte Probe des gequollenen superabsorbierenden Schaums (3) bewegbar ist. Beide Metallplatten weisen in der Mitte eine Bohrung mit einem Durchmesser (r_1) = 5,1 cm und
45 einem Durchmesser (r_2) = 3,5 cm auf, vgl. Figur 2. Wie aus Figur

31

3 hervorgeht, weist die Seite der durchbohrten Platte mit dem Durchmesser (r1) eine Rundung auf, die einem Viertel Segment eines Kreises mit einem Durchmesser von 0,8 cm entspricht. Nur diese Seite der Platten kommt mit dem zu untersuchenden schaumförmigen Superabsorber in Kontakt. Die Rundung - vgl. Figur 3 - ist wichtig, damit der zu prüfende Schaum beim Testen nicht durch scharfkantige Ecken beschädigt wird. Die Oberfläche der Platten, die mit dem Schaum in Berührung kommt, ist aufgerauht, damit der Schaum während der Prüfung fixiert ist.

10

Die Platten haben jeweils eine Wandstärke von 0,8 cm und Kantenlängen $a = 10$ cm und $b = 9$ cm. Die Schaumprobe wird wie oben angegeben zwischen beiden Platten angeordnet. Die Belastung des Gerätes wird auf 5000 g eingestellt. Um den Naßbruchwert zu er-

15 mitteln, wird dann die mit dem Meßarm (1) verbundene Kugel (2) mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s gesenkt und die Kraft gemessen, die notwendig ist, um die Schaumprobe zu zerstören. Die maximale Distanz, die die Kugel (2) bei der Messung durchläuft, beträgt 30 mm. Die Kugel durchstößt dabei den Schaum, der sich
20 zwischen den beiden Platten befindet. Die dafür erforderliche Kraft pro Fläche wird ermittelt und als WFV in g/mm² angegeben.

Von jedem Schaum wurden 3 Proben vorbereitet und wie oben beschrieben gemessen. Hierbei ist es wichtig, daß die zu untersu-
25 chenden Schaumproben keine Löcher oder größere Lufteinschlüsse enthalten, weil dadurch die Meßergebnisse verfälscht werden.

Bestimmung der Dicke des gequollenen Schaums

30 Die Dicke des gequollenen Schaums wurde mit Hilfe eines Digimatic Dicken-Meßgerätes der Firma Mitutoyo ermittelt. Die Dicke eines Schaums wurde gemessen, sobald er vollständig gequollen war.

Querschnittsfläche (CSA)

35

Die Fläche des Querschnitts wird am vollständig gequollenen Schaum bestimmt, wobei man nur die Fläche berücksichtigt, die sich aus dem Durchmesser ($r_2 = 35$ mm) und der Dicke des gequollenen Schaums im Gleichgewichtszustand (T_e) nach folgender Formel

40 ergibt:

$$CSA \text{ [mm}^2\text{]} = 35 \times T_e$$

45

Naßbruchpunkt

Hierunter wird die maximale Kraft (F) [g] verstanden, die im Texture Analyser durch das Peak-Maximum angezeigt wird und die 5 notwendig ist, um die vollständig gequollene Schaumprobe im Texture Analyser gemäß Figur 1 zu zerstören.

Naßbruchwert

- 10 Der Naßbruchwert (WFV) ergibt sich aus der maximal notwendigen Kraft (F) für die Zerstörung der gequollenen Schaumprobe und der Querschnittsfläche des vollständig gequollenen Schaums gemäß

$$\text{WFV [g/mm}^2\text{]} = \text{maximale Kraft / CSA}$$

15

Superabsorbierende Fasern

- Die in den Beispielen eingesetzten superabsorbierenden Fasern des Typs Fiberdri® von Camelot Technologies Limited, Canada, basie-
20 ren auf vernetzten, hydrolysierten Copolymerisaten aus Isobuten und Maleinsäureanhydrid in teilweise mit Natronlauge neutralisierter Form.

- Die in Beispielen außerdem verwendeten superabsorbierenden Fasern
25 des Typs OASIS® von Technical Absorbents Limited, UK, basieren auf vernetzten Copolymerisaten aus Natriumacrylat, Hydroxypropylacrylat und Methylacrylat.

- Sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht, bedeuten
30 die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent.

Herstellung eines sauren teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymeren (SAP 1)

- 35 270g Acrylsäure wurden in ein Becherglas eingewogen. Man gab dann 1,155g Methylenbisacrylamid (MBA) als Vernetzer zu und rührte die Monomeren bis zur vollständigen Lösung. In einem separaten Gefäß wurden 810 g destilliertes Wasser eingewogen und zur Monomer-
mischung gegeben. Die Lösung wurde gerührt, um die Mischung zu
40 vervollständigen. Die wäßrige Monomerlösung wurde anschließend zum Abkühlen in einen Gefrierschrank aufbewahrt (etwa 1 Stunde).

- Mit destilliertem Wasser stellte man eine 10%ige Natriumpersulfatlösung her, und gibt sie in einen gekühlten Polymerisa-
45 tionskessel. Als Initiatorsystem wurden 0,157 g 2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propan-1-on (Darocur 1173, Ciba, Photoinitiator) und 2,736 g der 10% Natriumpersulfatlösung zuge-

33

setzt. Nach einem abschließenden Vermischungsschritt erhielt man ein homogenes System, das so belassen wurde, bis es eine Temperatur von 10 °C erreicht hatte, bei der dann die Polymerisationsreaktion binnen 12 Minuten durch Bestrahlen mit einer UV Energie von 20 mWcm^{-2} durchgeführt wurde. Man erhielt ein gelförmiges Polymerisat, das zerkleinert und bei 125 °C vollständig getrocknet wurde. Das erhaltene getrocknete Polymerisat wurde gemahlen und die Fraktion mit einer mittleren Teilchengröße von $150 \mu\text{m}$ – $450 \mu\text{m}$ abgesiebt.

10

Beispiele

Beispiel 1

15 In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt.

	348,55 g	Acrylsäure (4,84mol)
	135,51 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0.54mol)
20	28 g	eines ethoxylierten Trimethylpropantriacrylats der Molmasse 956 (ETMPTA) ¹
	21,33 g	einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten $\text{C}_{16}\text{C}_{18}$ Fettalkohols
25	65,70 g	Wasser

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 0.5gew% bez. Monomere (2,4g) superabsorbierenden Faser (Fiberdri P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch Druck-erhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glasplatte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden

34

Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Hönhle) für 4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Bespreühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

	Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	81,74 %
	Neutralisationsgrad:	60 mol%
10	Monomerschaumdichte:	0,24 gcm ⁻³
	Polymerschaumdichte:	0,20 gcm ⁻³
	Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

15

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 1 und 2 angegeben.

Beispiel 2

20

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt.

	348,55 g	Acrylsäure (4,84mol)
25	135,51 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0.54mol)
	28 g	eines ethoxylierten Trimethylpropantriacrylats der Molmasse 956 (ETMPTA)
30	21,33 g	einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsro- dukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols
	65,70 g	Wasser

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Tri-ethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 1.0 gew % bez. Monomere (4,8g) superabsorbierenden Faser (Fiberdri P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch Druck-erhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesät- tigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch

35

eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glasplatte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Hönhle) für 4 Minuten bestrahlt.

- 10 Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Bespreühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

	Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	82,13 %
15	Neutralisationsgrad:	60 mol%
	Monomerschaumdichte:	0,28 gcm ⁻³
	Polymerschaumdichte:	0,22 gcm ⁻³
	Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung
20		

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 1 und 2 angegeben.

25 Beispiel 3

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetührers die folgenden Komponenten vermischt.

- | | | |
|----|----------|---|
| 30 | 348,55 g | Acrylsäure (4,84mol) |
| | 135,51 g | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,54mol) |
| | 28 g | eines ethoxylierten Trimethylpropantriacyrlats der Molmasse 956 (ETMPTA) |
| 35 | 21,33 g | einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols |
| | 65,70 g | Wasser |
- 40 Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 3 gew % bez. Monomere (14,40g) superabsorbierenden Faser (Fiberdri P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die erhaltene
- 45 Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azo-

36

bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch Druck-
erhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5
min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesät-
tigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch
5 eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich
ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glas-
platte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten
10 Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden
Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für
4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank
15 bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Bespreühen
mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	81,99 %
Neutralisationsgrad:	60 mol%
20 Monomerschaumdichte:	0,26 gcm ⁻³
Polymerschaumdichte:	0,21 gcm ⁻³
Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

25

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen
1 und 2 angegeben.

Beispiel 4

30

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die fol-
genden Komponenten vermischt.

348,55 g	Acrylsäure (4,84 mol)
35 135,51 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,54mol)
28 g	eines ethoxylierten Trimethylpropantriacyrlats der Molmasse 956 (ETMPTA)
21,33 g	einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsro- dukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, 40 gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols
65,70 g	Wasser

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Tri-
ethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C
45 anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 0,1 Gew-% (0,48
g), bezogen auf Monomere, der superabsorbierenden Faser (Fiberdri
P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die

37

erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch 5 Druckerhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigte Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

10

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glasplatte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für 15 4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

20

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	81,43 %
Neutralisationsgrad:	60 mol %
Monomerschaumdichte:	0,21 gcm ⁻³
Polymerschaumdichte:	0,19 gcm ⁻³
25 Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 30 1 und 2 angegeben.

Beispiel 5

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt.

348,55 g	Acrylsäure (4,84mol)
135,51 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0.54mol)
40 28 g	Polyethylenglykoldiacrylat eines Polyethylenglycols der Molmasse 400
21,33 g	einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsro- dukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols
45 65,70 g	Wasser

38

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Zu der wäßrigen Mischung fügte man dann 1,0 Gew.-% (4,8 g), bezogen auf Monomere, der superabsorbierenden Faser (Fiberdri 5 P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch 10 Druckerhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

15

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glasplatte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für 20 4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

25

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	82.13 %
Neutralisationsgrad:	60 mol%
Monomerschaumdichte:	0,23 gcm ⁻³
Polymerschaumdichte:	0,20 gcm ⁻³
30 Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 35 1 und 2 angegeben.

Beispiel 6

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt. 40

348,55 g	Acrylsäure (4,84 mol)
135,51 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0.54mol)
45 28 g	eines ethoxylierten Trimethylpropantriacylats der Molmasse 956 (ETMPTA)

39

21,33 g einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsro-
dukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen,
gesättigten C₁₆C₁₈ Fettalkohols
65,70 g Wasser

5

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Tri-
ethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C
anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 1 Gew.-%,
bezogen auf Monomere (0,48g), superabsorbierenden Faser (OASIS ®,
10 ex Technical Absorbents Limited, UK). Die erhaltene Lösung wurde
in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem
Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden
26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidino-
propan)dihydrochlorid zugegeben und durch Druckerhöhung homogen
15 untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid
durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigt Reaktionsmi-
schung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem
Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut
fließfähiger Schaum bildete.

20

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glas-
platte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten
Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden
Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für
25 4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank
bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen
mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

30

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	82,13 %
Neutralisationsgrad:	60 mol %
Monomerschaumdichte:	0,33 gcm ⁻³
Polymerschaumdichte:	0,29 gcm ⁻³
35 Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen
40 1 und 2 angegeben.

Beispiel 7

Zu 300g einer 10 %igen ultrafiltrierten wässrigen Lösung von Poly-
45 vinylamin (PVAm) mit einem K-Wert von 90 fügte man 15g einer
5%igen wässrigen Lösung eines handelsüblichen Tensids (Additions-
produkt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C₁₆/C₁₈-Alkohol-

gemisches) und 15g einer 5 %igen wäßrigen Lösung von Ethylenglykoldiglycidylether als Vernetzer.

- Die vernetzbare Mischung wurden danach jeweils 1 Minute in Scherfeld eines Ultraturrax-Rührers geschäumt. Zu Proben der vernetzbaren wäßrigen Mischung fügte man dann 1 Gew.-% (0,3 g), bezogen auf PVAm, einer superabsorbierenden Faser (Fiberdri P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die Mischung wurde dann 1 Minute gerührt. Man erhielt eine homogene Mischung.
- 10 Die so hergestellten vernetzbaren schaumförmigen Mischungen wurden dann jeweils auf eine Unterlage aus Teflon gegossen, die mit einer Umrandung aus Aluminium versehen war. Die Form, die die geschäumte vernetzbare Mischung enthielt, wurde über Nacht in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 70°C gelagert. Dabei wurde
- 15 das erhaltene schaumförmige Hydrogel wurde anschließend auf einen Wassergehalt von 5 % eingestellt.

	Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	10 %
	Neutralisationsgrad:	0 mol%
20	Polymerschaumdichte:	0,18 gcm ⁻³
	Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig

- Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen
- 25 1 und 2 angegeben.

Beispiel 8

- Zu 300g einer 10 %igen ultrafiltrierten wäßrigen Lösung von Polyvinylamin mit einem K-Wert von 90 fügte man 15g einer 5%igen wäßrigen Lösung eines handelsüblichen Tensids (Additionsprodukt von 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines C16/C18-Alkoholgemisches) und 15g einer 5 %igen wäßrigen Lösung von Ethylenglykoldiglycidylether als Vernetzer.

- 35 Die vernetzbare Mischung wurden danach jeweils 1 Minute in Scherfeld eines Ultraturrax-Rührers geschäumt. Zu Proben der vernetzbaren wäßrigen Mischung fügte man zuerst 45g SAP 1 und dann 1 Gew.-% (0,3 g), bezogen auf PVAm, einer superabsorbierenden Faser
- 40 (Fiberdri P8/00 1231, ex Firma Camelot Technologies Limited, Canada). Die Mischung wurde dann 1 Minute gerührt. Man erhielt eine homogene Mischung. Die so hergestellten vernetzbaren schaumförmigen Mischungen wurden dann jeweils auf eine Unterlage aus Teflon gegossen, die mit einer Umrandung aus Aluminium versehen war.
- 45 Die Form, die die geschäumte vernetzbare Mischung enthielt, wurde über Nacht in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 70°C

41

gelagert. Dabei wurde das erhaltene schaumförmige Hydrogel wurde anschließend auf einen Wassergehalt von 5 % eingestellt.

	Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	22,5 %
5	Polymerschaumdichte:	0,20 gcm ⁻³
	Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen
10 1 und 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

(Vergleich gemäß Beispiel 1 der WO-A-00/52087)

15

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt:

	348,55 g	Acrylsäure (4,84mol)
20	135,51 g	einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0.54mol)
	28 g	Polyethylenglykoldiacrylat eines Polyethylenglycols der Molmasse 400
	21,33 g	einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsro-
25		dukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols
	65,70 g	Wasser

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Tri-
30 ethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C
anstieg. Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter über-
führt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlen-
dioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässri-
gen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugege-
35 ben und durch Druckerhöhung homogen untergemischt. Anschließend
wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung
geleitet. Die gesättigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck
von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausge-
preßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bil-
40 dete.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glas-
platte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten
Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden
45 Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für
4 Minuten bestrahlt.

42

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

5	Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	81,04 %
	Neutralisationsgrad:	60 mol%
	Monomerschaumdichte:	0,21 gcm ⁻³
	Polymerschaumdichte:	0,20 gcm ⁻³
10	Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 1 und 2 angegeben.

15

Tabelle 1

	Beispiel	FSC [g/g]	CRC [g/g]	FSR [g/gsec]
	1	50,3	11,0	4,9
20	2	48,2	10,9	4,6
	3	44,4	11,2	4,2
	4	50,0	10,4	5,5
	5	50,5	8,3	7,9
	6	36,0	10,8	2,9
25	7	41,7	12,3	1,9
	8	38,5	19,4	0,2
	Vergleichsbeispiel 1	56,6	7,7	4,4

Tabelle 2

30

	Beispiel	Dicke des ge- quollenen Schaums [mm]	Querschnitts- fläche (CSA) [mm ²]	Naßbruch- punkt [g]	Naßbruchwert (WFB) [g/mm ²]
35	1	5,41	189,3	47,0	0,269
	2	6,03	211,1	60,3	0,340
	3	6,48	226,8	44,2	0,234
	4	7,80	273,0	66,8	0,245
	5	9,46	331,1	50,4	0,152
40	6	8,38	293,3	90,8	0,310
	7	8,70	304,5	262,3	1,315
	8	10,09	353,2	158,5	0,423
	Vergleichs- beispiel 1	12,60	441,0	41,0	0,093

45

Beispiel 9

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt.

5

348,55 g Acrylsäure (4,84mol)
135,51 g einer 37.3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser
(0,54mol)
28 g eines ethoxylierten Trimethylpropantriacrylats der
10 Molmasse 956 (ETMPTA)
21,33 g einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsro-
dukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen,
gesättigten C₁₆C₁₈ Fettalkohols
65,70 g Wasser

15

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Tri-
ethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C
anstieg. Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter über-
führt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlen-
20 dioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässri-
gen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugege-
ben und durch Druckerhöhung homogen untergemischt. Anschließend
wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung
geleitet. Die gesättigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck
25 von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausge-
preßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bil-
dete.

In eine Form, die aus einer Glasplatte der Größe DIN A4 mit 1mm
30 hohen Rändern bestand, legte man ein 0,69mm dickes Non-Woven
Vlies aus superabsorbierenden Faser (Fiberdri P8/00 1231, ex
Firma Camelot Technologies Limited, Canada) mit einer Dichte des
Vlieses von 0,0995g/cm³ und brachte dann darauf den zuvor herge-
stellten Monomerschaum auf und arbeitete ihn vorsichtig unter Er-
35 halt der offenzelligen Schaumstruktur in das Vlies ein. Die Form
wurde dann mit einer zweiten Glasplatten bedeckt. Die Schaum-
probe wurde dann zwischen den beiden Glasplatten polymerisiert
indem man die Glasplatten synchron von beiden Seiten mit zwei UV/
VIS Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten be-
40 strahlte.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank
bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen
mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

45

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung: 81,35 %
Neutralisationsgrad: 60 mol%

44

Monomerschaumdichte:

0,22 gcm⁻³

Polymerschaumdichte mit Vlies:

0,29 gcm⁻³

Schaumstruktur:

homogen, vollständig
offenzellig, keine

5

Hautbildung

Schaum und Vlies:

458 g/m²

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabelle 3 angegeben.

10

Tabelle 3

15

Beispiel	Dicke des trockenen Schaums [mm]	Dicke des gequollenen Schaums [mm]	Querschnittsfläche [mm ²]	Naßbruchpunkt [g]	Naßbruchwert (WFV) [g/mm ²]
9	1,75	3,25	113,75	25,7	0,226

Beispiel 10

20

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetrührers die folgenden Komponenten vermischt.

25

348,55 g Acrylsäure (4,84mol)

135,51 g einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,54mol)

28 g eines ethoxylierten Trimethylpropantriacyrlats der Molmasse 956 (ETMPTA)

30

21,33 g einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C₁₆C₁₈ Fettalkohols

65,70 g Wasser

35

Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 1,0 Gew.-% (4,8 g), bezogen auf Monomere, Apfelfaser (Bio-Apfelfaser AF 400, ex Firma J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co, Deutschland). Die erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch Druckerhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigt Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar

45

45

durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glasplatte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten bestrahlt.

- 10 Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

	Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	82,13 %
15	Neutralisationsgrad:	60 mol%
	Monomerschaumdichte:	0,25 gcm ⁻³
	Polymerschaumdichte:	0,27 gcm ⁻³
	Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung
20		

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 4 und 5 angegeben.

25 Beispiel 11

In einem Becherglas wurden mit Hilfe eines Magnetührers die folgenden Komponenten vermischt.

- | | | |
|----|----------|---|
| 30 | 348,55 g | Acrylsäure (4,84mol) |
| | 135,51 g | einer 37,3 %igen Natriumacrylatlösung in Wasser (0,54mol) |
| | 28 g | Polyethylenglykoldiacrylat eines Polyethylenglycols der Molmasse 400 |
| 35 | 21,33 g | einer 15 %igen, wässrigen Lösung eines Additionsprodukts von 80 Mol Ethylenoxid an 1 mol eines linearen, gesättigten C ₁₆ C ₁₈ Fettalkohols |
| | 65,70 g | Wasser |

- 40 Zu dieser Lösung wurden unter Eiskühlung 400,90g (2,69 mol) Triethanolamin so zugegeben, daß die Innentemperatur nicht über 16°C anstieg. Zu der wässrigen Mischung fügte man dann 1,0 Gew.-% (4,8 g), bezogen auf Monomere Apfelfaser (Bio-Apfelfaser AF 400, ex Firma J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co, Deutschland). Die
- 45 erhaltene Lösung wurde in einen Druckbehälter überführt und dort für 25 min bei einem Druck von 12 bar mit Kohlendioxid gesättigt. Unter Druck wurden 26,67g einer 3%igen, wässrigen Lösung von

46

2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben und durch Druckerhöhung homogen untergemischt. Anschließend wurde für weitere 5 min Kohlendioxid durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesättigte Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 12 bar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 1mm ausgepreßt, wobei sich ein feinzelliger, gut fließfähiger Schaum bildete.

Der erhaltene Monomerschaum wurde auf eine DIN A3 große Glasplatte mit 3mm hohen Rändern aufgebracht und mit einer zweiten Glassplatte bedeckt. Die Schaumprobe wurde synchron von beiden Seiten mit zwei UV/VIS - Strahlern (UV 1000 der Firma Höhnle) für 4 Minuten bestrahlt.

Die erhaltene Schaumschicht wurde in einem Vakuumtrockenschrank bei 70°C vollständig getrocknet und anschließend durch Besprühen mit Wasser auf eine Feuchte von 5% eingestellt.

Feststoffgehalt der Reaktionsmischung:	82,13 %
Neutralisationsgrad:	60 mol%
Monomerschaumdichte:	0,22 gcm ⁻³
Polymerschaumdichte:	0,17 gcm ⁻³
Schaumstruktur:	homogen, vollständig offenzellig, keine Hautbildung

Weitere Eigenschaften des offenzelligen Schaums sind in Tabellen 4 und 5 angegeben.

Tabelle 4

30

Beispiel	Teebeutel-Test (FSC) [g/g]	CRC [g/g]	FSR [g/gsec]
10	43,7	10,1	1,74
11	55,2	8,1	6,68

35

Tabelle 5

40

Beispiel	Dicke des gequollenen Schaums [mm]	Querschnittsfläche (CSA) [mm ²]	Naßbruchpunkt [g]	Naßbruchwert (WFV) [g/mm ²]
10	6,62	231,7	89,6	0,387
11	9,31	325,8	58,8	0,180

45

Superabsorbierender Schaum, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5 Zusammenfassung

Superabsorbierende Schäume, die superabsorbierende Fasern und/oder Fruchtfasern enthalten, Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Schäumen mit verbesserter Naßfestigkeit, wobei man

10 eine vernetzbare wäßrige Mischung schäumt, die zu mindestens 50 Mol-% neutralisierte, Säuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere oder mindestens ein basisches Polymer, Vernetzer, superabsorbierende Fasern und/oder Fruchtfasern und mindestens ein Tensid enthält, und die in der geschäumten

15 Mischung enthaltenen Monomeren anschließend polymerisiert oder die basischen Polymeren unter Bildung eines schaumförmigen Hydrogels vernetzt, und Verwendung der so erhältlichen Schäume in Hygieneartikeln zur Absorption von Körperflüssigkeiten, in Vverbandmaterial zur Abdeckung von Wunden, als Dichtungsmaterial, als

20 Verpackungsmaterial, als Bodenverbesserungsmittel, als Bodenersatzstoff, zur Entwässerung von Schlämmen, zum Eindicken wäßriger Lacke bei der Entsorgung von restlichen Lackmengen, zur Entwässerung von wasserhaltigen Ölen oder Kohlenwasserstoffen oder als Material für Filter in Lüftungssystemen.

25

30

35

40

45

FIG.1

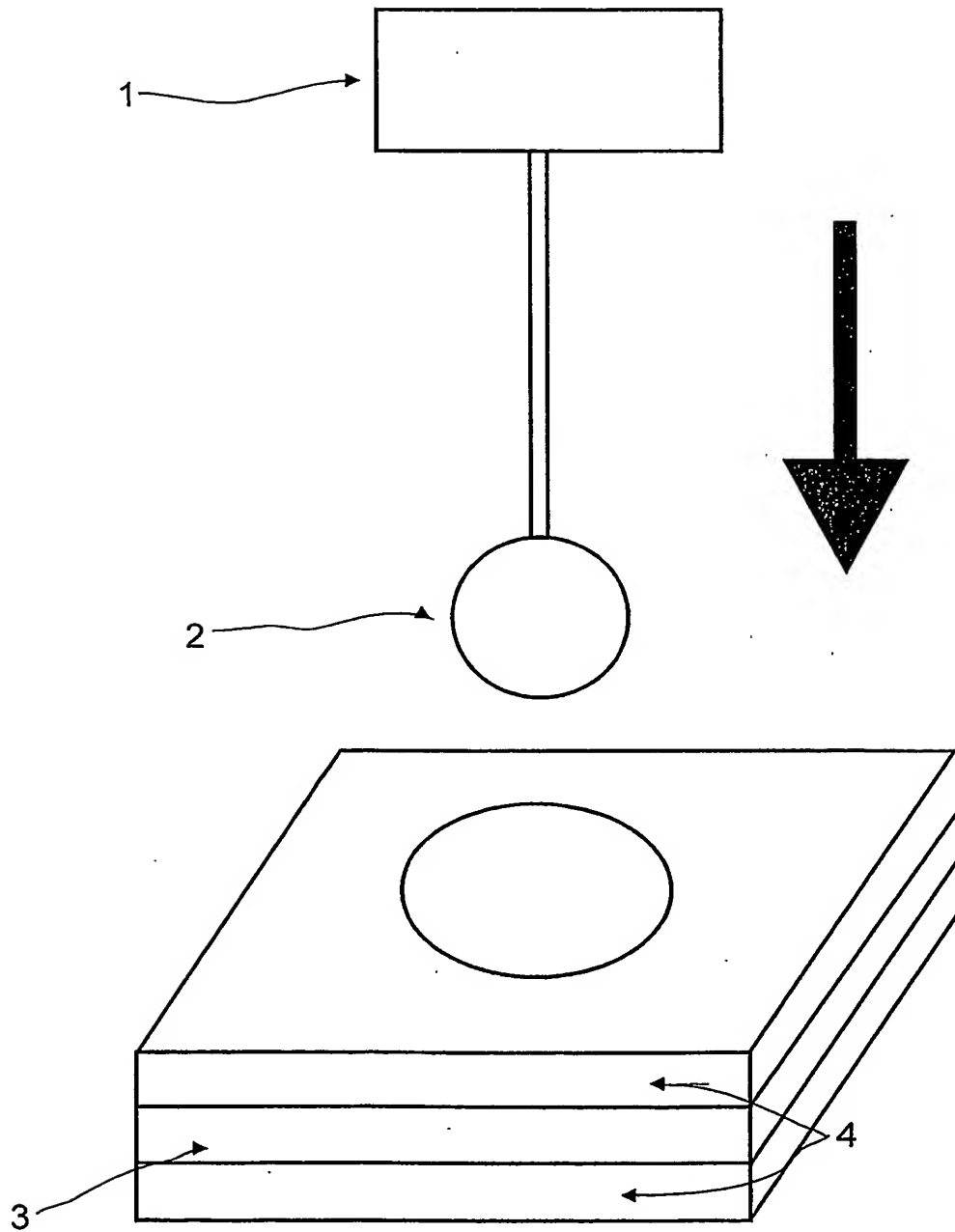


FIG.2

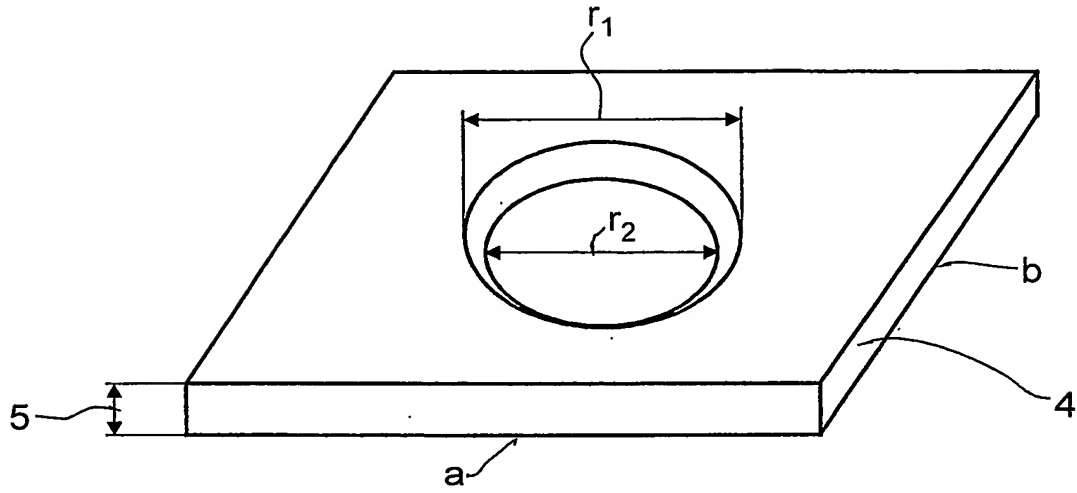
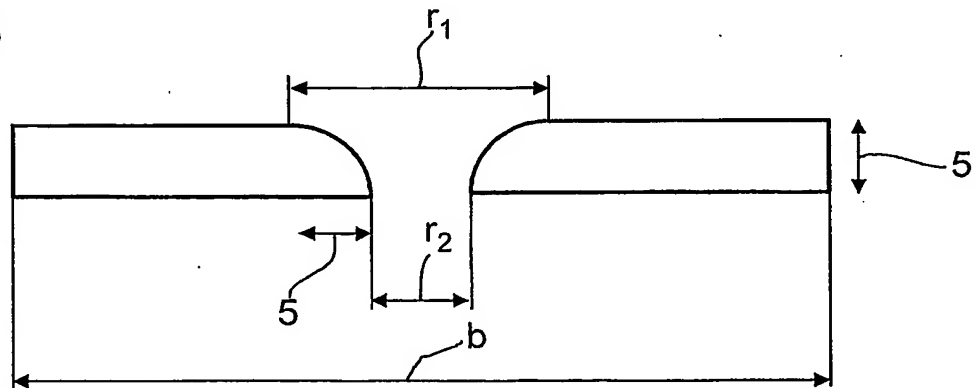


FIG.3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.